УДК 541.128;547.239.2;547.292

ПРОЦЕСС КАТАЛИТИЧЕСКОГО СИНТЕЗА АЦЕТОНИТРИЛА ИЗ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ И АММИАКА НА γ-Al_2O_3

О.И. Сидорова, С.И. Галанов, В.Д. Филимонов*

Томский государственный университет
E-mail: galanov@xf.tsu.ru
*Томский политехнический университет

В реакции каталитического синтеза ацетонитрила из уксусной кислоты и аммиака изучено влияние соотношений реагентов, температуры реактора, добавления в реакционную смесь этилового эфира уксусной кислоты, уксусного ангидрида и ацетамида, а также промотирования катализатора (γ-Al_2O_3) фосфорной кислотой на параметры протекания процесса. Определены оптимальные условия проведения реакции и предложена схема осуществления полупромышленного процесса.

Ацетонитрил широко используется в органическом синтезе в качестве промежуточного реагента, растворителя, азеотропобразующего средства при разделении веществ [1, 2], а также при синтезе CN_x нанотрубок [3]. В промышленности ацетонитрил получается как побочный продукт синтеза акрилонитрила. При возрастающей потребности ацетонитрила в нефтехимических синтезах становятся перспективными процессы, направленные на его целевой синтез. Разрабатываются способы получения ацетонитрила из аммиака и уксусной кислоты, спиртов, парафинов и олефинов [4]. Синтезы из спиртов, парафинов и олефинов характеризуются недостаточной селективностью и низкой производительностью процесса. До настоящего момента в промышленности не реализован ни один из способов целенаправленного синтеза ацетонитрила.

Синтез ацетонитрила из уксусной кислоты перспективен для реализации вследствие малых затрат на выделение и очистку целевого продукта. Известные синтезы ацетонитрила из уксусной кислоты и аммиака [4–6] проводились в трубчатых реакторах с объемными скоростями подачи кислоты 0,3 $ч^{-1}$ или 0,008...0,060 моль/с·л выход ацетонитрила выше 80 % наблюдался при температурах 440...480 °С. Но проведение реакции при вышеуказанных температурах, помимо высоких энергетических затрат на обогрев реактора, приводит к термическому пиролизу кислоты и продуктов синтеза с зауглероживанием катализатора и загрязнением целевого продукта – ацетонитрила. При повышенных температурах с использованием стальных реакторов возможно образование синильной кислоты. Снижение температуры процесса синтеза до 350...380 °С перспективно тем, что для обогрева реактора вместо топочных газов можно использовать водяной пар.

Целью данной работы являлось рассмотреть влияние на реакцию каталитического синтеза ацетонитрила из уксусной кислоты следующих факторов: варьирования соотношения реагентов; температуры реактора; разбавления реакционной смеси; промотирования катализатора. Согласно полученным закономерностям следовало предложить оптимальные условия проведения реакции получения ацетонитрила с высокой производительностью.

Экспериментальная часть

Исследования проводились в проточном стальном (12Х18Н10Т) реакторе с восходящим потоком реагентов при предварительном прогреве реакционной смеси до температуры реакции. Соотношение NH_3:CH_3COOH варьировалось в интервале 1,5...5,0, температура реакции – 350...450 °С, нагрузка по уксусной кислоте и ацетамиду 0,49...1,02 г/$см^3$·ч. Приведенное время контакта рассчитывалось как отношение объема катализатора к объемной скорости газопаровой смеси при температуре реакции. Этиловый эфир уксусной кислоты и уксусный ангидрид квалификации «х.ч.» добавлялись в реакционную смесь из расчета 5 мас. %. Анализ продуктов синтеза (H_2O, NH_3, CH_3COONH_4, CH_3CN, CH_3CONH_2, CH_3COCH_3, CH_2O и HCN) проводился хроматографически (хроматограф ЛХМ-80) с использованием сорбента Separon SDA, детектор – катарометр, газ-носитель – гелий. Процент продуктов уплотнения (% ПУ) определяли, как отношение образующихся продуктов уплотнения к массе катализатора на 1 $см^3$ пропущенной кислоты. В качестве катализаторов использовались γ-Al_2O_3 (ОАО «Промкатализ», торговое название А-64, $S_{уд}$=205 $м^2$/г, общий объем пор 0,68 $см^3$/г) и γ-Al_2O_3 промотированные фосфорной кислотой квалификации «х.ч.» в количестве 2...6 мас. %

Результаты и их обсуждение

Реакция образования ацетонитрила из уксусной кислоты и аммиака равновесная двухстадийная:

$$CH_3COOH + NH_3 \xrightleftharpoons{I} CH_3CONH_2 + $$
$$+H_2O \xrightleftharpoons{II} CH_3CN + 2H_2O \qquad (1)$$

Приведенный в работе [7] расчет термодинамических функций и константы равновесия для стадий I и II (схема 1) показал, что реакция образования ацетамида из уксусной кислоты и аммиака в интервале температур 250...450 °С является слабоэкзотермичной ($\Delta H_{ср}$=–2,18 кДж/моль), энергия Гиббса (ΔG=–(3,56...4,22) кДж/моль) и константа равновесия ($K_р$=2,76...2,26) от температуры реакции изменяются незначительно. Стадия II дегидратации ацетамида, согласно проведенным расчетам,

эндотермична $\Delta H_{ср}$=84,37 кДж/моль, константа равновесия становится больше 1 при температуре выше 320 °С. Таким образом, полнота протекания реакции аммонолиза уксусной кислоты может быть достигнута: а) повышением температуры реактора (ограничение – термическое разложение уксусной кислоты и продуктов реакции); б) варьированием скоростей подачи уксусной кислоты (нагрузки по уксусной кислоте) и аммиака. Улучшения каталитических характеристик процесса путем снижения побочных реакций можно также достичь промотированием катализатора добавками различной природы.

а) Влияние температуры реакции и состава реакционной смеси

Увеличение температуры реактора выше 400 °С позволяет получить высокий выход ацетонитрила при больших нагрузках по уксусной кислоте, но при этом растет доля нецелевых реакций – декарбоксилирования уксусной кислоты до ацетона и CO_2, а также образование продуктов уплотнения на поверхности катализатора со снижением его активности. После 5 ч работы при температуре 440 °С выход ацетонитрила снижается с 98,5 до 91,5 %. Снижение температуры реакции до 350...380 °С позволяет значительно уменьшить количество образующихся продуктов уплотнения (% ПУ) (с 0,19 при 400...450 °С до 0,04 при 350...380 °С) (таблица) и продлить срок работы катализатора.

В данном процессе зауглероживание катализатора начинается с начального участка слоя катализатора по ходу реакционной смеси, конечный участок слоя зауглероживается меньше и в последнюю очередь. Вероятно, это связано с накоплением в реакционных газах воды, образующейся при реакции и снижением концентрации уксусной кислоты – основного источника ПУ. Одним из способов снижения зауглероживания катализатора может быть введение в реакционную смесь паров воды, но как отмечалось в [6] использование разбавленной уксусной кислоты приводит к снижению выхода ацетонитрила и производительности катализатора. Поэтому оправданно добавление в реакционную смесь веществ, которые бы снижали скорость образования ПУ и при этом участвовали в реакции с образованием целевого продукта, например: ацетамида, этилацетата или уксусного ангидрида.

Добавление этилацетата к уксусной кислоте способствует большему углеотложению, по сравнению с чистой уксусной кислотой (таблица). Использование смеси уксусной кислоты с 5 мас. % уксусного ангидрида при близком выходе ацетонитрила снижает зауглероживание катализатора. При использовании в реакции смеси кислоты с ангидридом наблюдается незначительное увеличение конверсии, выход по ацетонитрилу при этом увеличивается за счет увеличения селективности по целевому продукту.

Таблица. *Влияние температуры и состава реакционной смеси на образование ПУ и производительность P образца*

T, °С	Состав реакционной смеси	% ПУ	Выход ацетонитрила, %	*P*
400...460	CH_3COOH	0,19	75,2	0,425
350...400	CH_3COOH	0,04	68,7	0,535
	CH_3CONH_2	0,03	80,7	0,489
	$CH_3CONH_2+NH_3$	0,03	97,8	0,643
	95 % CH_3COOH+ 5 % $(CH_3CO)_2O$	0,02	83,1	0,546
	95 % CH_3COOH+ 5 % $CH_3COOC_2H_5$	0,73	67,5	0,215

% ПУ – процент продуктов уплотнения от веса катализатора на 1 см³ подаваемой кислоты; P – производительность катализатора по ацетонитрилу, кг/дм³·ч

Вероятно, это связанно с тем, что при введении в реакционную смесь уксусного ангидрида помимо реакций (схема 1) протекает реакция взаимодействия уксусного ангидрида с аммиаком (схема 2):

$$(CH_3CO)_2O+NH_3 \xrightarrow[I]{} CH_3CONH_2+$$

$$+CH_3COOH \underset{II}{\overset{+NH_3}{\rightleftarrows}} 2\ CH_3CONH_2+$$

$$+H_2O \underset{III}{\rightleftarrows} 2\ CH_3CN+2H_2O \qquad (2)$$

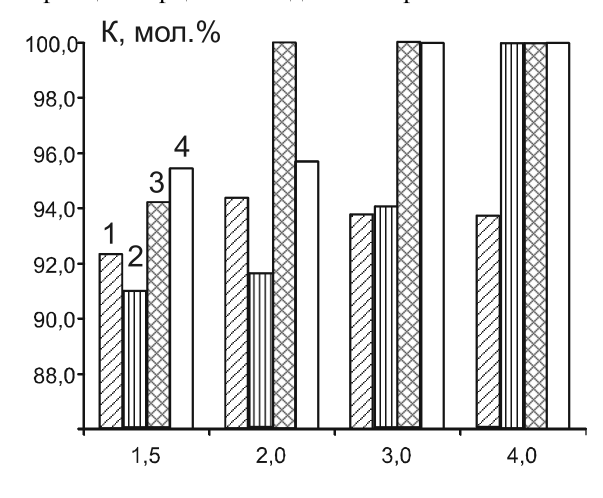
Снижение зауглероживания катализатора при добавлении 5 мас. % уксусного ангидрида можно объяснить высокой ацелирующей способностью последнего: уксусный ангидрид, взаимодействуя с продуктами уплотнения, переводит их в летучие соединения, удаляемые с поверхности катализатора.

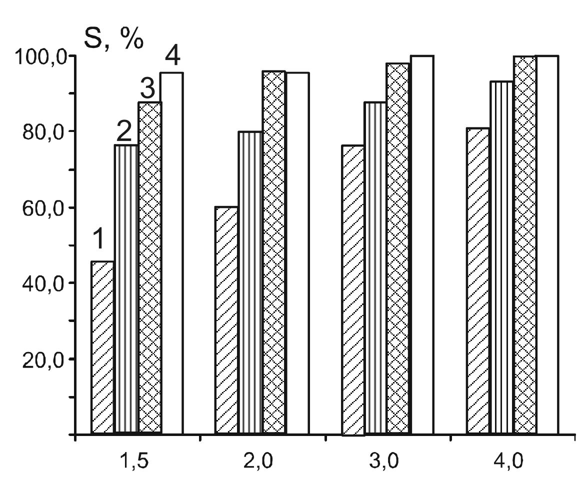
Синтез ацетонитрила из ацетамида – промежуточного продукта на γ-Al_2O_3 сопровождается процессами гидратации и разложения ацетамида с образованием ацетата аммония и метиламина (таблица). Введении в реакционную смесь аммиака полностью подавляет побочные реакции и увеличивает выход ацетонитрила. При этом степень зауглероживания поверхности катализатора ниже по сравнению с уксусной кислотой. Это пожтверждает предположение о том, что основным источником ПУ является уксусная кислота.

б) Влияние скорости подачи уксусной кислоты и аммиака

В интервале температур 350...400 °С образование продуктов уплотнения меньше, но для увеличения степени превращения реагентов необходимо снижать нагрузку по уксусной кислоте (увеличивать время контакта), что может приводить к росту доли побочных реакций: так, при нагрузке по кислоте 0,58 г/см³·ч селективность образования ацетона 0,6 %, а при 1,02 г/см³·ч и температурах 350...380 °С ацетон в продуктах реакции не обнаружен. Таким образом, при использовании катализатора γ-Al_2O_3 определены: оптимальная нагрузка по уксусной кислоте (0,8...1,02 г/см³·ч) и температура (350...380 °С), при которых минимальна доля побочных реакций при высоком выходе ацетонитрила.

Еще одним из параметров, влияющих на процесс аммонолиза уксусной кислоты, может быть вариация парциальных давлений реагентов.





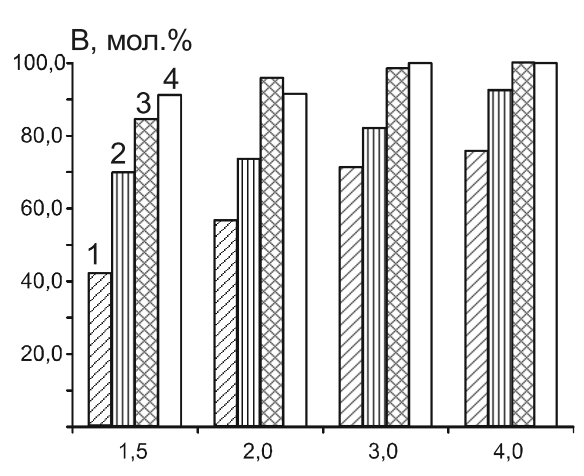


Рис. 1. *Конверсии уксусной кислоты (K, мол. %), селективность по ацетонитрилу (S, %) и его выход (B, мол. %) в зависимости от соотношения аммиак/уксусная кислота и от температуры: 1) 350; 2) 360; 3) 370; 4) 380 °C*

Стехиометрически реакция образования ацетонитрила из уксусной кислоты и аммиака протекает при мольном соотношении аммиак/кислота – 1:1, но в интервале температур 350...380 °C показано, что увеличение содержания аммиака в смеси приводит к росту конверсии уксусной кислоты и селективности по ацетонитрилу и как следствие наблюдается увеличение выхода ацетонитрила несмотря на уменьшение приведенного времени контакта (рис. 1).

Это, вероятно, связано с тем, что повышение парциального давления аммиака сдвигает равновесие в направление образования ацетамида (реакция I, схема 1) с последующим образованием ацетонитрила (реакция II). При температуре реактора выше 400 °C увеличение парциального давления аммиака мало влияет на селективность и выход ацетонитрила.

Таким образом, можно заметить, что при оптимальной нагрузке по уксусной кислоте (0,8...1,02 г/см^3·ч) и температурах (350...380 °C) увеличение парциального давления аммиака (или скорости подачи аммиака) способствует увеличению конверсии уксусной кислоты и выхода целевого продукта – ацетонитрила несмотря на уменьшение времени контакта с 1,75 с при соотношении аммиак/кислота – 1,5:1 до 0,89 с при соотношении аммиак/кислота – 4:1.

в) Влияние промотирования катализатора

Другим способом снижения образования продуктов уплотнения и интенсификации процесса может являться промотирование оксида алюминия. Промотирование γ-Al_2O_3 2 мас. % фосфорной кислотой, практически не изменяя конверсию уксусной кислоты, увеличивает селективность и выход ацетонитрила. Дальнейшее увеличение количества промотирующей добавки – фосфорной кислоты (до 6 мас. %) позволяет увеличить селективность и выход ацетонитрила за счет увеличения степени превращения уксусной кислоты. Из рис. 2 видно, что на образце γ-Al_2O_3 при 380 °C наблюдается селективность по ацетонитрилу ~90 % (выход 87,3 %), а для промотированного 6 мас. % фосфорной кислоты γ-Al_2O_3 уже при 350 °C селективность составляет 93 % (выход 90,8 %).

Таким образом, использование промотированных фосфорной кислотой катализаторов позволяет снизить температуру проведения процесса, что в свою очередь приводит к снижению степени зауглероживания поверхности катализатора, тем самым способствует увеличению межрегенерационного времени работы катализатора: так, для катализаторов H_3PO_4/γ-Al_2O_3 при температуре эксплуатации 350...380 °C % ПУ составил 0,020...0,019, а для непромотированного γ-Al_2O_3 % ПУ=0,040. Это связано с тем, что промотирование γ-Al_2O_3 фосфорной кислотой увеличивает общую кислотность контактов, при этом происходит перераспределение кислотных центров по силе: наблюдается рост концентрации центров с силой $3,3 \geq H_0 > 2,0$ (бренстедовские кислотные центры) и снижение количества

центров с силой $2{,}0 \geq H_0$ (вероятно, льюисовские кислотные центры), на которых, происходит образование продуктов уплотнения [8]. Обработка γ-Al_2O_3 фосфорной кислоты способствует увеличению числа активных центров дегидратации ацетамида, и как следствие, ускорению достижения равновесия реакции, что приводит к увеличению селективности по ацетонитрилу и производительности по целевому продукту до 0,71 кг/дм^3·ч при 370 °С.

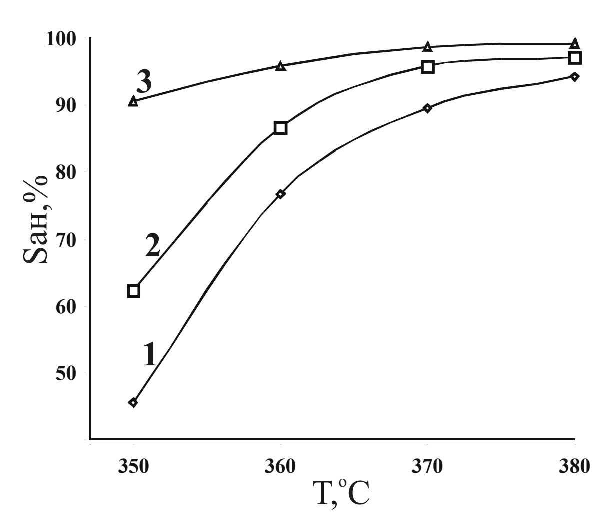


Рис. 2. *Зависимость селективности по ацетонитрилу от температуры реактора на катализаторах: 1) γ-Al_2O_3, 2) 2 мас. % H_3PO_4/γ-Al_2O_3, 3) 6 мас. % H_3PO_4/γ-Al_2O_3*

Заключение

При использовании промотированных фосфорной кислотой катализаторов А-64 и соотношений NH_3:CH_3COOH=(3...4):1 в процессе аммонолиза кислоты можно достичь производительности по ацетонитрилу 0,7...0,8 кг/дм^3·ч, минимизировав образование побочных продуктов до 0,1 % на прореагировавшую кислоту. Оптимальный температурный интервал проведения реакции – 350...400 °С (при температурах свыше 400 °С возрастает вклад реакций пиролиза и декарбоксилирования уксусной кислоты). В связи с высокой эндотермичностью реакции ранее предлагалось использовать трубчатые реактора сложной конструкции. Использование однослойного адиабатического реактора не представляется возможным из-за ограничений при перегреве реакционной смеси свыше 400 °С, т. к. побочные реакции могут протекать гомогенно на стенках теплообменников с образованием смол и углерода. Применение многослойного реактора с послойной подачей разогретого до 400...410 °С аммиака, позволяет обойти это ограничение. В случае трехслойного аппарата схема может выглядеть следующим образом: на первый слой катализатора подается кислота в соотношении с аммиаком 1:1,5, на последующий слой подается разогретый аммиак в отношении 1,0...1,5 к подаваемой изначально в реактор уксусной кислоте, и так далее, до достижения общего суммарного соотношения NH_3:CH_3COOH (4,0...4,5):1, что соответствует определенному нами оптимуму.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Современное естествознание: Энциклопедия: в 10-ти томах / Под ред. В.Н. Сойфера. – М.: Магистр-Пресс, 2000. – Т. 1: Физическая химия. – 328 с.
2. Hashimoto K., Morimoto K., Dodson S. Acetonitrile // Environ. Health Criteria. – 1993. – № 154. – P. 1–110.
3. Булушев Л.Г., Куреня А.Г., Окотруб А.В., Пажетнов Е.М. Химические формы азота, инкорпорированного в CN_x нанотрубы // Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология: Труды V Междунар. конф. – М., 2006. – С. 62.
4. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. – М.: Академкнига, 2004. – 679 с.
5. Пэрэушану В., Коробя М., Муска Г. Производство и использование углеводородов / Пер. с рум. под ред. В.Г. Липовича и Г.Л. Авреха. – М.: Химия, 1987. – 288 с.
6. Хчеян Х.Е., Шаталова А.Н., Никитин А.К. Синтез ацетонитрила // Совершенствование технологий процессов основного органического синтеза: Сб. научных трудов ВНИИОС. – М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1984. – С. 24–31.
7. Галанов С.И., Сидорова О.И., Курина Л.Н. Головко А.К. Каталитический синтез ацетонитрила // Катализ в промышленности. – 2004. – Спец. выпуск. – С. 27–32.
8. Сидорова О.И. Каталитический синтез ацетонитрила аммонолизом уксусной кислоты: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 2003. – 18 с.

Поступила 31.03.2006 г.